

PRODUCTION OF POLYMER AND PRECURSOR THEREOF

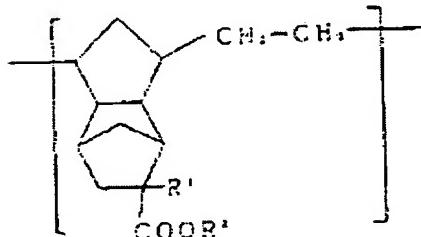
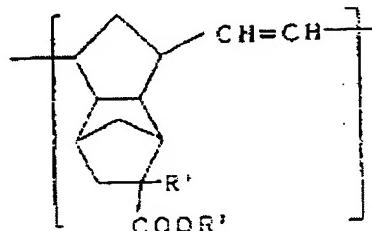
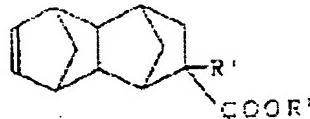
BEST AVAILABLE COPY

Patent number: JP1240517
 Publication date: 1989-09-26
 Inventor: GOTO KOHEI; KOMIYA TAKESHI; YAMAHARA
 NOBORU; IIO AKIRA
 Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
 Classification:
 - International: C08G61/08
 - european:
 Application number: JP19880065817 19880322
 Priority number(s): JP19880065817 19880322

[Report a data error here](#)

Abstract of JP1240517

PURPOSE: To obtain a polymer, excellent in transparency, low water absorption, thermal stability, moldability, strength and adhesiveness to recording layers and useful as optical disks, etc., by subjecting a specific polycyclic unsaturated ester compound to ring opening polymerization in the presence of a metathetic catalyst and hydrogenating the resultant polymer. **CONSTITUTION:** A polycyclic unsaturated ester compound expressed by formula I ($R<1>$ and $R<2>$ are 1-6C chainlike hydrocarbon, etc.) (e.g., 8-methyl-8-carboxymethyltetracyclo[4.4.0.1<2>,<5>.1<7>,<10>]-3-dodecene) is subjected to ring opening polymerization in the presence of a metathetic catalyst to provide a polymer, containing $\geq 50\text{wt.\%}$ recurring units expressed by formula II and having 5,000-1,000,000 number-average molecular weight converted into polystyrene. The resultant polymer is then hydrogenated in an amount of at least $\geq 50\text{wt.\%}$ to afford the aimed polymer expressed by formula III.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-240517

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 G 61/08

識別記号
NLH

府内整理番号
8215-4 J

⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全19頁)

⑮ 発明の名称 重合体並びにその前駆体および製造方法

⑯ 特願 昭63-65817

⑰ 出願 昭63(1988)3月22日

⑱ 発明者 後藤 幸平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発明者 小宮 全 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳ 発明者 山原 登 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉑ 発明者 飯尾 章 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉒ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 代理人 弁理士 大井 正彦

明細書

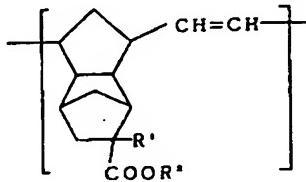
1. 発明の名称

重合体並びにその前駆体および製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(I)で表わされる様り返し単位を50重量%以上含有する、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000~1,000,000であることを特徴とする重合体。

一般式(I)

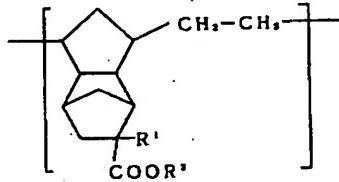


(式中、R¹およびR²は各々炭素数1~6の鎖状炭化水素基を示す。)

2) 下記一般式(II)で表わされる様り返し単位を50重量%以上含有する、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000~1,000,000であるこ

とを特徴とする重合体。

一般式(II)



(式中、R¹およびR²は各々炭素数1~6の鎖状炭化水素基を示す。)

3) 特許請求の範囲第1項記載の重合体を、少なくとも50%以上の割合で水素添加することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は新規な重合体並びにその前駆体および当該前駆体による当該重合体の製造方法に関し、さらには、光学特性、耐熱性、耐熱分解性、機械的強度などの諸特性に優れた重合体並びにその製

造方法およびこの方法に用いる当該重合体の前駆体を提供するものである。

〔従来の技術〕

近年において、透明性樹脂は、自動車部品、照明機器、電気部品、雑貨など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を重視する光学材料として、例えば、光ディスク、光ファイバー、光カード、透明導電シート、プラスチックレンズなどに応用されてきている。そして光学材料用樹脂としては、単なる透明性のみならず、これまで以上に従来の透明性樹脂では満足し得ない高度の機能が要求されている。

例えば、光学材料としての光ディスクの基板材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリシクロヘキシルメタクリレート樹脂、アルキルメタクリレートとメチルメタクリレート、ステレンまたはステレンと他の单量体との共重合体樹脂、高いエスチル基を有するメタクリル酸エチルを含む重合体、チーグラー・ナッター触媒によるエチレンとノルボルネ

ン系炭化水素化合物による共重合体（特開昭61-292601号公報）やメタセシス触媒によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素化合物による閉環（共）重合体を水素添加して得られる重合体（特開昭60-26024号公報）、あるいは極性置換基を有するノルボルネン誘導体の閉環重合体または閉環共重合体（特開昭62-19801号公報、特開昭62-19802号公報）などが提案されている。

しかしながら、上記の透明樹脂は、高度の機能を有した光学材料として、例えば、光ディスク基板樹脂に要求される低複屈折性、低吸湿性、機械的強度、記録層に対する接着性のすべてを満足するものではない。

例えば、ポリスチレン樹脂やポリカーボネート樹脂は複屈折性が大きく、レーザー光による情報再生時にエラーが多くなる欠点を有している。

また、ポリメチルメタクリレート樹脂は、吸湿性が大きく、吸湿によって変形が生ずるために情報再生時にエラーが多くなると共に、吸湿による

記録層の変質が生ずる可能性がある。

また、ポリシクロヘキシルメタクリレート樹脂は、透明性、低複屈折と光学的性質には優れているものの、それ自体では機械的強度が小さく、またガラス転移温度が低いため耐熱性が劣るという問題点があり、メチルメタクリレートとの共重合化を行なっても、なお耐熱性が十分でなく吸湿性も増大する。さらにステレンとの共重合化を行ない、前記欠点の改善を試みても、得られる樹脂は複屈折性が増大して光学的性質が劣ったものとなる。

また、チーグラー・ナッター系触媒から得られるノルボルネン系炭化水素（共）重合体やメタセシス閉環重合によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素（共）重合体を水素添加して得られる重合体は、複屈折性、吸湿性および耐熱性の点においては改善されているものの、接着に関与する極性基をもたないため、記録層に対する接着性が劣るという欠点を有している。

また、極性基を有するノルボルネン誘導体の閉環（共）重合体からなる樹脂は、複屈折性が小さくて極性基の存在により記録層との接着性は改善されるものの、ガラス転移温度を高くするような極性置換基を選択したときは、飽和吸水率が高くなり、一方、飽和吸水率を低くするような極性置換基を選択すれば、ガラス転移温度が低くなってしまうため、高いガラス転移温度と低吸水性の両者を共に満足することが困難であった。

さらに、重合体の主鎖に不飽和二重結合を含むため、長期の耐久性が懸念される問題を有していた。

このような現在の技術背景において、高度な機能を有する光学材料の分野では低複屈折性、低吸湿性、高いガラス転移温度と熱分解温度を有し、さらに耐熱性、機械的強度などの機械的性質、耐候性、記録層との接着性に優れた透明樹脂の開発が強く望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

そこで本発明者らは、上記の高度な機能を備え

た光学樹脂材料を開発すべく試験研究を重ねた結果、特定の活性基と多環状構造を有する不飽和化合物の閉環重合体を水素添加した重合体が、従来提案してきた樹脂材料では得られない高い透明性に加え、低吸水性、高いガラス転移温度と熱分解温度、優れた機械的性質、良好な成形性、記録層との優れた接着性を有し、プラスチックレンズを始めとする一般の光学用途のみならず、光ディスク基板や光ファイバーなどの高機能の光学用途に極めて有用であること、さらに当該水素添加重合体は、その前駆体である不飽和結合を有する未水素添加重合体に比して吸水率が大幅に低下したものであり、従って従来困難であった低吸水性と高いガラス転移温度の両特性をバランスさせた一連の新規な重合体が得られることを見出しつつ、本発明に到達した。

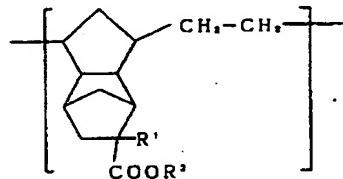
本発明は、特定のアルキル基とアルキルエステル基を有する多環状の繰り返し単位を有する新規な重合体、並びに当該重合体を製造するための原料である不飽和化合物、およびこの不飽和化合物

を、その開環重合体中の主鎖の炭素-炭素二重結合を少なくとも50%以上を水素添加することにより当該重合体を製造する方法を提供すること目的とする。

【発明の構成】

本発明重合体の特徴とするところは、下記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を50重量%以上含有する、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000~1,000,000であることである。

一般式(II)

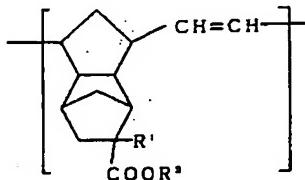


(式中、R¹およびR²は各々炭素数1~6の鎖状炭化水素基を示す。)

上記重合体を製造するための原料である不飽和重合体は、下記一般式(I)で表わされる繰り返

し単位を50重量%以上含有する、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000~1,000,000であることを特徴とする。

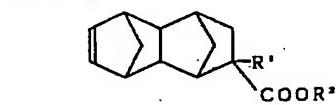
一般式(I)



(式中、R¹およびR²は各々炭素数1~6の鎖状炭化水素基を示す。)

本発明の製造方法は、上記不飽和重合体を、少なくとも50%以上の割合で水素添加することを特徴とする。

本発明の新規な重合体の原料である水素添加される不飽和重合体は、必須成分として下記一般式(III)で表わされる多環状不飽和エステル化合物の具体例としては、



(式中、R¹およびR²は各々炭素数1~6の鎖状炭化水素基を示し、特にR¹は炭素数が1~3の鎖状炭化水素基が好ましく、更にメチル基であることが好ましい。)

上記一般式(III)で表わされる多環状不飽和エステル化合物の具体例としては、

- 8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシカーボロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

ン、

8-メチル-8-カルボキシカーブチルテトラ

シクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ sec-ブチルテト

ラシクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセ

ン、

8-メチル-8-カルボキシカーブチルテトラ

シクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシローベンチルテト

ラシクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセ

ン、

8-メチル-8-カルボキシ iso-ベニチルテ

トラシクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセ

ン、

8-メチル-8-カルボキシカーヘキシルテト

ラシクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセ

ン、

8-メチル-8-カルボキシ sec-ヘキシルテ

トラシクロ [4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセ

ン、

などを挙げることができる。

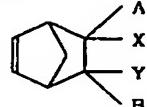
本発明の新規な水素添加された重合体は、上記の一般式(III)で表わされる少なくとも1種の化合物からなる(共)重合体を水素添加して得られる重合体、または一般式(III)で表わされる化合物と他の共重合性モノマーとの共重合体を水素添加して得られる重合体である。当該重合体が共重合体である場合、当該共重合体に含有される一般式(III)の单量体の割合は50重量%以上、好みくは55重量%以上、更に好みくは60重量%以上、特に好みくは65重量%以上である。そして共重合体とする場合における共重合し得る化合物としては、メタセシス触媒によって反応し得る環状オレフィンおよび重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する重合体を挙げることができる。これらの(共)重合体の中では透明性の点で単独重合体が好みしい。

また、上記一般式(III)で示される多環状不飽和エステル化合物は、環状オレフィン性化合物と開環共重合して共重合体を形成することも可能で

ある。斯かる場合に関与する化合物の具体例としては、シクロベンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ[5.2.1.0²⁺⁶] - 8-デセン、トリシクロ[5.2.1.0²⁺⁶] - 3-デセン、トリシクロ[6.2.1.0²⁺⁶] - 9-ウンデセン、トリシクロ[6.2.1.0²⁺⁶] - 4-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1²⁺³.1²⁺¹⁰] - 3 - ドデセン、ベンタシクロ[6.5.1.1²⁺⁶.0²⁺⁷.0²⁺¹²] - 4-ベンタデセン、ベンタシクロ[6.6.1.1²⁺⁶.0²⁺⁷.0²⁺¹⁴] - 4-ヘキサデセン、ベンタシクロ[6.5.1.1²⁺⁶.0²⁺⁷.0²⁺¹²] - 11-ベンタデセンなどのポリシクロアルケン類を挙げることができる。

また、上記ポリシクロアルケン類の他、次の一般式(IV)で表わされるビシクロ[2.2.1] - 2-ヘプテン類を使用することができる。

一般式(IV)



(式中 AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COR}^3$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOR}^3$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CN}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CONR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{W}$ またはXとYから構成され
た-CO基もしくは-CO基を示し、R³およびR⁴は炭素数1~20の炭化水素基、Zは炭化水素基またはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR⁷D₄₋₇、(R¹は炭素数1~10の炭化水素基、D₄₋₇はハロゲン原子、-OCOR³または-OR³、nは0~3の整数を示す)、nは0~10の整数を

示す。】

斯かるビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテンの具体例としては、

5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシエチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシカルボピルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシソプロピルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシカーブチルビシクロ [2.2.1]

- 2-ヘプテン、

5-カルボキシソブチルビシクロ [2.2.1]

- 2-ヘプテン、

5-カルボキシsec-ブチルビシクロ [2.2.1]

- 2-ヘプテン、

5-カルボキシt-ブチルビシクロ [2.2.1]

- 2-ヘプテン、

5-カルボキシフェニルビシクロ [2.2.1] -

2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシブチル-6-フェニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5,6-ジカルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシシタロヘキシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシメンチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメンチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

[2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8-デシル-ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8-デシル-ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシベンタシクロ [6.5.1.1^{2,4},0^{6,7}] - 4-ベンタデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシベンタシクロ [6.5.1.1^{2,4},0^{6,7},0^{8,9}] - 4-ベンタデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{2,4}] - 9-ウンデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{2,4}] - 9-ウンデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシベンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}]

5-カルボキシボルニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシボルニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシソボルニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシアダマンチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシアダマンチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,3},1^{6,7}] - 3-ドデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,3},1^{6,7}] - 3-ドデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

0.1¹¹, 0.1¹¹] - 4-ヘキサデシルビシクロ
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
5-メチル-5-カルボキシベンタシクロ [6.
6.1.1¹¹, 0.1¹¹, 0.1¹¹] - 4-ヘキサデシル
ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
5-アセトキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプ
テン、
5-シアノビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
6-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -
2-ヘプテン、
5-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -
2-ヘプテン
5,6-ジメチル-5,6-ジシアノビシクロ [2.
2.1] - 2-ヘプテン、
5-カルバモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
ブテン、
5-N-メチルカルバモイルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘプテン、
5-N,N-ジエチルカルバモイルビシクロ [2.
2.1] - 2-ヘプテン、
ブテン、
5-ブロムメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
ブテン、
5-トリブロムベンジルカルボキシビシクロ
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン-5,6-ジ
カルボン酸無水物、
5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ
テン-5,6-ジカルボン酸無水物
ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン-5,6-ジ
カルボン酸イミド、
N-フェニル-5-メチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘプテン-ジカルボン酸イミド、
5-トリクロルシリルビシクロ [2.2.1] - 2
-ヘプテン、
5-(ジメチルメトキシシリル)ビシクロ [2.2.
1] - 2-ヘプテン、
5-(ジメチルアセチルシリル)ビシクロ [2.2.
1] - 2-ヘプテン、
5-トリメチルシリルビシクロ [2.2.1] - 2

N, N, N', N'-テトラメチル-5,6-ジカル
バモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
5-クロロビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
5-メチル-5-クロロビシクロ [2.2.1] -
2-ヘプテン、
5-クロロメチルカルボキシビシクロ [2.2.
1] - 2-ヘプテン、
5-ジブロムプロピルカルボキシビシクロ [2.
2.1] - 2-ヘプテン、
5-ジクロロプロピルカルボキシビシクロ [2.
2.1] - 2-ヘプテン、
5-クロロフェニルカルボキシビシクロ [2.
2.1] - 2-ヘプテン、
5-モノブロムフェニルカルボキシビシクロ
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
5-トリブロムフェニルカルボキシビシクロ
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
5,6-ジクロロビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ
テン、
5-ブロムメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
ブテン、
などが挙げられる。

-ヘブテン

また、一般式(I)で表わされる化合物は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジエン共重合体、エチレン-ブロビレン非共役ジエン共重合ゴム、ポリノルボルネン、ポリベンテナマーなど、重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系重合体と共重合するこ

ともできる。

これらの共重合性化合物のうち、環状オレフィン性化合物が好ましく、中でも極性基を有するビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン誘導体が、エステル基を有するテトラシクロドデセン誘導体との共重合の反応性が高く、共重合組成を制御しやすいので好ましい。また、極性基を有するビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン誘導体の極性基のうち、カルボン酸エステルが好ましい。そのうち環状アルコールからなるカルボン酸エステルが、得られる重合体が低吸水率かつガラス転移温度が高くなるので、特に好ましい。

開発(共) 重合体を製造する際に用いられるメタセシス触媒とは、通常(a)W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、(b)アミングの周期律表 I A、II A、II B、III A、IV A あるいは IV B 族元素の化合物で少なくとも 1 つの元素一炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも 1 種との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高める添加剤を加えたものであってもよい。

(a)成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキジハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトナート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体、およびその誘導体、あるいはこれらの組合せであるが、W および Mo の化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が重合活性、実用性の点から好ましい。また反応によって上記の化合物を生成する 2 種以上の化合物の混合物であってもよい。

$(C_6H_5)_2B$ 、 $(n-C_6H_5)_2B$ 、 $(CH_3)_2Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_2Al_2Cl_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $LiAl(C_6H_5)_2$ 、 $(C_6H_5)_2Al-O(C_6H_5)_2$ 、 $(C_6H_5)_2AlCl$ 、 $C_6H_5AlCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2AlH$ 、 $(iso-C_6H_5)_2AlH$ 、 $(C_6H_5)_2AlOC_6H_5$ 、 $(iso-C_6H_5)_2Al$ 、 $(C_6H_5)_2AlCl_2$ 、 $(CH_3)_2Ga$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(n-C_6H_5)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2SiH$ 、 $(n-C_6H_5)_2Al$ 、 $(n-C_6H_5)_2Al$ 、 LiH 、 NaH 、 B_3H_6 、 $NaBH_4$ 、 AlH_3 、 $LiAlH_4$ 、および TiH_4 などが挙げられる。また反応によってこれらの化合物を生成する 2 種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

特に好ましいものの例としては、 $(CH_3)_2Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_2Al_2Cl_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $(C_6H_5)_2AlCl$ 、 $(C_6H_5)_2Al_2Cl_2$ 、 $C_6H_5AlCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2AlH$ 、 $(C_6H_5)_2AlOC_6H_5$ 、 $(C_6H_5)_2AlCN$ 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $(iso-C_6H_5)_2Al$ 、 $(iso-C_6H_5)_2AlH$ 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $(C_6H_5)_2Al$ などを挙げることができる。

(a)成分と(b)成分の量的関係は金属原子比で(a) : (b)が 1 : 1 ~ 1 : 100、好ましくは 1 : 2 ~ 1 :

これらの化合物は適当な錯化剤例えば $P(C_6H_5)_2$ 、 C_6H_5I などによって錯化されていてもよい。

具体的な例としては WCl_4 、 WCi_3 、 WCl_2 、 WBr_3 、 WF_6 、 Mo_2 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $ReCl_5$ 、 $MoCl_3$ 、 $MoCl_2$ 、 $MoCl_1$ 、 $Mo(OOC_6H_5)_2Cl$ 、 $Mo(OOC_6H_5)_2$ 、 $MoO_3(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_3$ 、 $W(CO)_3$ 、 $W(CO)_2$ 、 $Re_2(CO)_10$ 、 $ReOBr_3$ 、 $P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$ 、などが挙げられる。また上記のうち特に好ましい化合物として $MoCl_3$ 、 $Mo(OOC_6H_5)_2Cl$ 、 WCl_3 、 $W(CO)_3 \cdot Cl$ などが挙げられる。

(b)成分として適当な化合物は周期律表の I A、II A、II B、III A、IV A または IV B 族元素の化合物であって少なくとも一つの元素-炭素接合を有するものあるいはこれらの水素化物である。具体的な例としては、 $n-C_6H_5Li$ 、 $n-C_6H_5Na$ 、 C_6H_5Na 、 CH_3MgI 、 C_6H_5MgBr 、 CH_3MgBr 、 $n-C_6H_5MgCl$ 、 $(C_6H_5)_2Al$ 、 $t-C_6H_5MgCl$ 、 $CH_3=CHCH_2MgCl$ 、 $(C_6H_5)_2Zn$ 、 $(C_6H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_6H_5)_2$ 、 $(CH_3)_2B$ 、

50の範囲で用いられる。

上記の(a)および(b)の二成分から調製された触媒は、通常本発明の光学材料をえるための重合反応において高い活性を有するが、望まれる場合には更に次に挙げるような(c)成分(活性化剤)を添加することによって、一層高活性な触媒を得ることもできる。

(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

- (1) 単体ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(O-n-C_6H_5)_3$ 、 $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(nC_6H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CR_2COOH$ 、 $BF_3 \cdot 原素$ 、 $BF_3 \cdot トリエタノールアミン$ 、 $BF_3 \cdot ピペリジン$ 、 $BF_3 \cdot C_6H_5NH_2$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのホウ素化合物、 $Si(OC_6H_5)_4$ 、 $SiCl_4$ などのケイ素化合物、
- (2) アルコール類、ヒドロバーオキシド類およびバーオキシド類、
- (3) 水、
- (4) 酸素、

- (5) アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合物、
 - (6) エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、
 - (7) N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モノホリノ、ビペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、
 - (8) N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミンなどのN-ニトロソ化合物、
 - (9) トリクロルメタミン、N-クロルサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどのS-CIまたはN-CI基を含む化合物
- などが含まれる。

また、(a)成分と(b)成分の量的関係は、添加する(c)成分の種類によってきわめて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合(c)/(a) (モル比) が 0.005~10、好ましくは 0.05~3.0 の範囲で用いられる。

得られる開環(共)重合体の分子量は、触媒の

チル、酢酸 iso-ブチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類などが挙げられる。

上記のメタセシス触媒で得られる重合体の分子量の値は、GPC測定によるポリスチレン換算による数平均分子量で 5,000~1,000,000、好ましくは 10,000~500,000、更に好ましくは 12,000~200,000、特に好ましくは 15,000~100,000 の範囲が好適である。

分子量が 5,000 以下では成形材料として用いることができず、また分子量が 1,000,000 以上では流動性に乏しく成形が困難となる。

また重合体の固有粘度 η_{inh} については、好ましくは 0.2~1.0 dL/g、更に好ましくは 0.3~0.9 dL/g、特に好ましくは 0.4~0.8 dL/g である。

また、本発明の重合体中における一般式(I)または一般式(II)で表わされる繰り返し単位の含有量は 50 重量% 以上、好ましくは 55 重量% 以上、更に好ましく 60 重量% 以上、特に好ましくは 65 重量% 以上である。

本発明の新規な水素添加重合体は、上記のメタ

触媒および濃度、重合温度、溶媒の種類および量並びに单量体濃度などの反応条件を変えることによって調節することが可能であるが、より好ましくは、 α -オレフィン類、 α,ω -ジオレフィン類、またはアセチレン類などの分子内に少なくとも 1 つの炭素=炭素二重結合または炭素=炭素三重結合を有する化合物あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリコキシランなどの極性アリル化合物の適當量を反応系に添加することにより調節される。

重合反応において用いられる溶媒としては、例えばベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブロムヘキサン、ジクロルエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロルベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 n-ブ

セシス開環重合体に対し、水素添加を行うことによって得ることができる。この水素添加反応は通常の方法によって行なわれ、触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。

例えば、不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。

また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテノ酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒などを挙げることができる。

水素添加反応は、常圧~300 気圧、好ましくは 3~200 気圧の水素ガス雰囲気下において、0~

200 ℃、好ましくは20~180 ℃で行なうことができる。これらの触媒のうち、不均一系触媒を使用する方が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色もない点で好ましい。

このように水素添加することにより、得られる(共)重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、その結果、成形加工時や製品としての使用時の加熱によってその特性が劣化することがない。水素添加率は、通常、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%である。水素添加率が50%未満の場合には、熱安定性の改良効果と吸水性の低減効果が小さくなる。

本発明の重合体を光学材料として用いる場合には、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジエトキシペルカルボキシペノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジエトキシペルカルボキシペノールメタン、フェニル-β-ナフチルアミン、あるいは紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベ

ンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'カルボキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また加工性を向上させるために滑剤などの従来樹脂加工において用いられている添加剤を添加することもできる。

本発明の新規な重合体は、種々の公知の成形手段、例えば、射出成形法、圧縮成形法、押出し成形法などを適用して成形品とすることができる。

本発明の新規な水素添加重合体の用途は特に制限されるものではなく、透明性の要求される広い範囲の分野に使用されるが、なかでも光学レンズなどの一般的光学材料の他、高度の機能を要求される光ディスク基板に最適である。

【効果】

本発明の水素添加重合体は、低損屈折、低吸水性、耐熱性、機械的性質、耐候性、成形性に優れた特性を有する。また、本発明の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する開環重合体は、上記の水素添加された重合体の前駆体として有用である。

【実施例】

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

搅拌器、逐次冷却器および三方コックを備えたセパラブルフラスコ内を窒素ガスで置換し、窒素気流下で、モノマーとして8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1¹⁰.1¹⁰]−3-ドデセン100重量部、分子量調節剤として1-ヘキセン12.1重量部、溶媒として1,2-ジクロロエタン400重量部を加え、さらに溶媒としてジエチルアルミニウムクロライドのカーヘキサン溶液(10重量%)1.7重量部、六塩化タンクスステンのクロロベンゼン溶液(2重量%)1.8重量部、パラアルデヒドの1,2-ジクロロエタン溶液(10重量%)0.1重量部を加え、60℃で5時間反応させた。

重合反応終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて重合体を析出させ、これを遠心して回収し、真空乾燥して収率94%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.56、数平均分子量は29,000であった。

この重合体の帰属は、第1図に示す赤外線吸収スペクトルによって行った。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1¹⁰.1¹⁰]−3-ドデセン100重量部に代えたことは実施例1と同様にして反応させ、収率94%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.50 dL/g、数平均分子量は27,000であった。

この重合体の帰属は、第2図に示す赤外線吸収スペクトルおよび第3図に示すプロトン核磁気共鳴吸収(NMR)のスペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシーブチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン100重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させ、収率92%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.57dL/g、数平均分子量は28,000であった。

この重合体の帰属は、第4図に示す赤外線吸収スペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン85重量部と、8-メチル-8-カルボキシローブチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン15重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させ、収率95%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.64dL/g、数平均分子量は26,500であった。

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン85重量部と、5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシリーピシクロ[2.2.1] - 2-ヘプテン15重量部に代えたこと以外は実施例1と同様にして反応させ、収率95%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.55dL/g、数平均分子量は27,000であった。

この重合体の帰属は、第9図に示す赤外線吸収スペクトルおよび第10図に示すNMRのスペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例7

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシーブチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン50重量部と、8-メチル-8-カルボキシローブチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ド

子量は37,000であった。

この重合体の帰属は、第5図に示す赤外線吸収スペクトルおよび第6図に示すNMRのスペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1と同様の重合反応器を使用し、モノマーを8-メチル-8-カルボキシーブチルテトラシクロ[4.4.0.1²⁻⁵.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン100重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させ、収率97%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.54dL/g、数平均分子量は26,500であった。

この重合体の帰属は、第7図に示す赤外線吸収スペクトルおよび第8図に示すNMRのスペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例6

セン50重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させ、収率96%で重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.57dL/g、数平均分子量は28,500であった。

この重合体の帰属は、第11図に示す赤外線吸収スペクトルから行なった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例8

耐圧反応容器中において、実施例1で得られた不飽和結合を有する開環重合体100重量部をテトラヒドロフラン2,000重量部に溶解し、これに触媒として活性炭に担持させたパラジウム(パラジウム濃度5%)10重量部を加え、仕込み水素圧を150kg/cm²とし、150℃で4時間水素添加反応を行なった。冷却後、容器中の水素ガスを放圧し、さらに反応浴液から触媒を遠別した後メタノールを添加することにより、水素添加重合体を凝固させ、乾燥させて回収した。

得られた水素添加重合体の数平均分子量を測定

したところ44,000と水素添加前と同一であった。水素添加率は第12図に示す赤外吸収スペクトルおよび第13図に示すNMRスペクトルから定量したところ100%であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例9

実施例2で得られた閉環重合体100重量部に対し、触媒として活性炭に担持させたロジウム(ロジウム濃度5%)10重量部を加え、実施例8と同様の条件で水素添加反応および後処理を行った。

得られた水素添加重合体の数平均分子量を測定したところ28,000と水素添加前と同一であった。水素添加率は第14図に示す赤外吸収スペクトルおよび第15図に示すNMRスペクトルから定量したところ100%であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例10

実施例6で得られた閉環重合体100重量部に対

し、触媒としてアルミナに担持させたパラジウム(パラジウム濃度5%)10重量部を加え、実施例8と同様の条件で水素添加反応および後処理を行った。

得られた水素添加重合体の数平均分子量を測定したところ28,000と水素添加前と同一であった。水素添加率は第16図に示す赤外吸収スペクトルおよび第17図に示すNMRスペクトルから定量したところ100%であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例11

モノマーとして、実施例1で使用したモノマー50重量部と、シクロペンテン50重量部とを用いたこと以外は実施例1と同様に反応させ、収率58%で重合体を得た。この重合体の固有粘度は0.48 dl/g、数平均分子量は21,400であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例12

の重合体の固有粘度は1.02 dl/g、数平均分子量は83,000であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

比較例1

光ディスク用途に使用されるポリメチルメタクリレート樹脂(数平均分子量24,000)を射出成形して試験片を作製し、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

比較例2

光ディスク用途に使用されるポリカーボネート樹脂(数平均分子量15,000)を射出成形して試験片を作製し、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1におけるモノマーを2-ノルボルネン-5-ニトリル100重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させて閉環重合体を得た。

この重合体の固有粘度は0.64 dl/g、数平均分子量は34,000であった。

実施例8で使用した重合体の代わりに、実施例1で得られた重合体100重量部を用い、実施例8と同様の反応を行った。水素添加率は100%、数平均分子量は水素添加前と同じ21,000であった。

得られた重合体を射出成形し、試験片を作製して諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例13

再沈清製した日本合成ゴム㈱社製のシス1,4-ポリブタジエン20重量部の1,2-ジクロロエタン400重量部による溶液に、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{3,7}]デセン100重量部、ジエチルアルミニウムモノクロライドのn-ヘキサン溶液(10重量%)1.7重量部、六塩化タンクスチタンのクロロベンゼン溶液(2重量%)1.8重量部、パラアルデヒドの1,2-ジクロロエタン溶液(10重量%)0.1重量部を加え、60℃で5時間反応させた。

重合反応終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて重合体を析出させ、これを離別して回収し、真空乾燥して100重量部の重合体を得た。こ

得られた重合体を射出成形して試験片を作製し、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

比較例4

実施例1におけるモノマーを2-ノルボルネン-5-カルボン酸メチル100重量部に代えたことの他は実施例1と同様にして反応させて開環重合を得た。

この重合体の固有粘度は0.56dL/g、数平均分子量は29,000であった。

得られた重合体を射出成形して試験片を作製し、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

第1表

	固有 粘度 dL/g	数平均 分子量	ガラス 転移温度 ℃	熱分解 温度 ℃	屈折率 —	全光線 透過率 %	複屈折 mm	引張強度 kg/cm²	破断伸び %	ダインシックット 衝撃強度 kg/cm²	密度 g/cm³	表面硬度 —	飽和吸収率 %	接着性 ○△×	耐候性 ○△×
実施例1	0.52	24,000	208	394	1.52	89	<10	545	38	624	1.05	HB	0.75	○	×
実施例2	0.50	28,000	160	388	1.52	89	<10	480	58	1840	1.07	HB	0.65	○	×
実施例3	0.57	28,000	240	377	1.52	89	<10	610	44	940	1.05	HB	0.15	○	×
実施例4	0.64	37,000	187	382	1.52	90	<10	640	45	725	1.07	HB	1.05	○	×
実施例5	0.54	26,500	100	390	1.52	88	<10	570	40	750	1.07	HB	0.21	○	×
実施例6	0.55	27,000	175	395	1.52	89	<10	640	41	314	1.10	HB	0.81	○	×
実施例7	0.57	28,500	165	364	1.52	88	<10	550	40	424	1.06	H	0.20	○	×
実施例8	0.52	24,000	173	425	1.51	90	<10	698	35	656	1.06	H	0.43	○	○
実施例9	0.50	28,000	138	410	1.51	90	<10	600	37	643	1.06	H	0.31	○	○
実施例10	0.55	27,000	151	443	1.51	90	<10	670	37	401	1.06	H	0.39	○	○
実施例11	0.48	21,400	175	365	1.53	90	<10	480	40	520	1.05	HB	0.65	○	×
実施例12	0.52	21,000	138	395	1.52	90	<10	540	45	585	1.05	HB	0.44	○	○
実施例13	1.02	83,000	201	388	1.52	87	<10	475	48	980	1.02	HB	0.60	○	×
比較例1	—	24,000	89	311	1.49	93	<20	780	2	194	1.19	3H	1.60	○	○
比較例2	—	15,000	138	360	1.59	90	<60	650	47	1860	1.20	HB	0.60	○	△
比較例3	0.64	34,000	135	360	1.50	75	<20	530	35	320	1.03	H	1.81	○	×
比較例4	0.56	29,000	78	385	1.52	88	<10	410	75	660	1.06	HB	1.95	○	×

なお、得られた重合体と成形した試験片の測定方法は次のとおりである。

固有粘度 (η_{inh})

浴媒にクロロホルムを使用し、 $0.5\text{ g}/\text{ml}$ の重合体濃度で30℃の条件下、ウベローデ粘度計にて測定した。

数平均分子量 (M_n)

ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、ポリスチレン基準でテトラヒドロフラン溶液で測定した。

ガラス転移温度 (T_g)

示差熱量計 (DSC) により、窒素雰囲気下、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

熱分解温度 (T_d)

熱重量天秤 (TG) により、窒素雰囲気下、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定し、熱分解が開始する温度を熱分解温度とした。

屈折率 (n_{D^25})

アッペル屈折計を使用し、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ でのD線 (589 nm 波長) の屈折率を測定した。

全光線透過率 (T)

ASTM D1003 に準拠し、測定した。

複屈折 (Δn)

エスブソメータを使用し、シングルパスで測定した。

引張強さ (σ_u)、破断伸び (ϵ_u)

ASTM D638 に準拠し、測定した。

ダインシュタット衝撃強度

BS (イギリス規格) -1330 に準拠して測定した。

密度 (d^2)

浮力法により、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した。

表面硬度

鉛筆硬度計にて測定した。

飽和吸収率

成形試験片を $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ の水中に没漬し、平衡吸水状態後の吸収率をカールフィッシャー法により、測定した。

接着性

得られた樹脂基板上にアルミニウムを蒸着し、

$1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の基盤目を 10×10 個、カッターで切り目をつけ、セロテープ剥離試験を行なった。剥離のないものを○、剥離が観察されたものを×と評価した。

耐候性

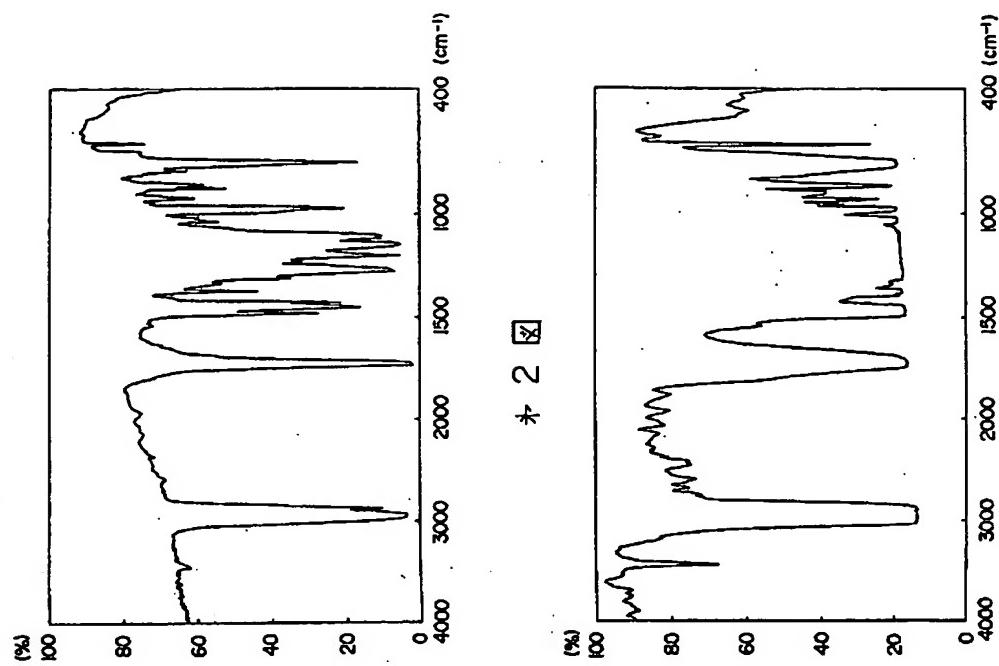
63℃中の恒温槽中において、各試験片を1週間カーボンアーケ灯の光を照射し、外観上変化のないものを○、変色やクラックの発生したものを×と評価した。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第4図、第5図、第7図、第9図、第11図、第12図、第14図および第16図はそれぞれ実施例1～10で得られた重合体の赤外吸収スペクトルを示し、第3図、第6図、第8図、第10図、第13図、第15図および第17図はそれぞれ実施例2、4、5、6、8、9および10で得られた重合体のプロトンNMRスペクトルを示す。

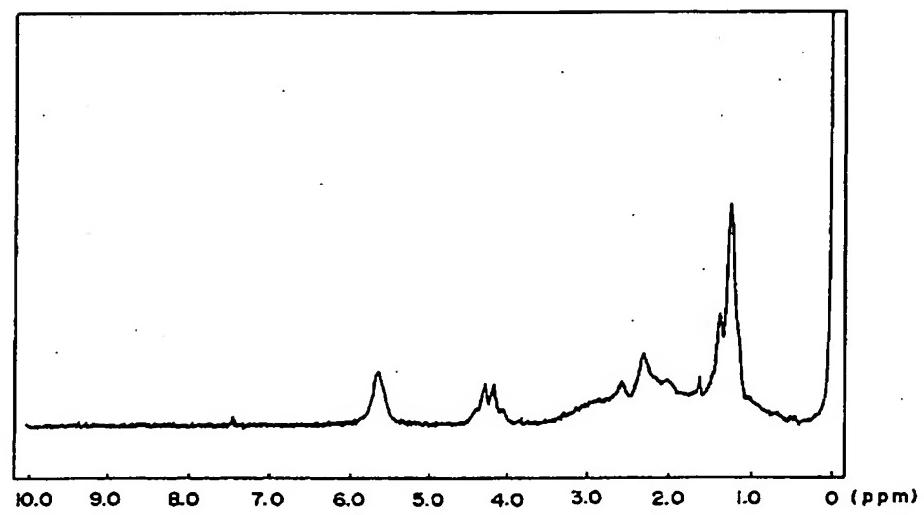
代理人弁理士 大井正彦 (押印)

* 1 図

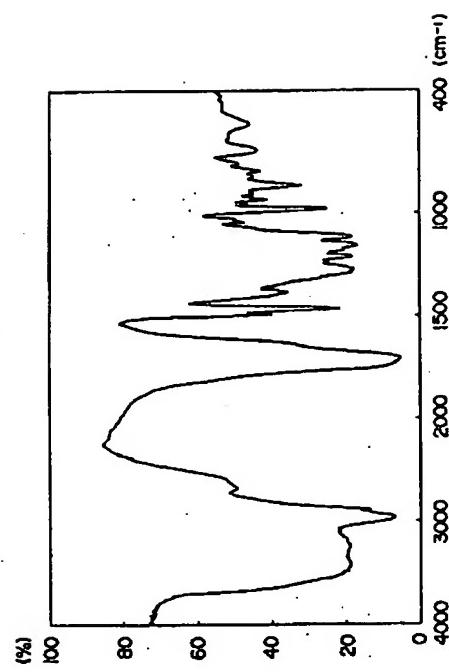


* 2 図

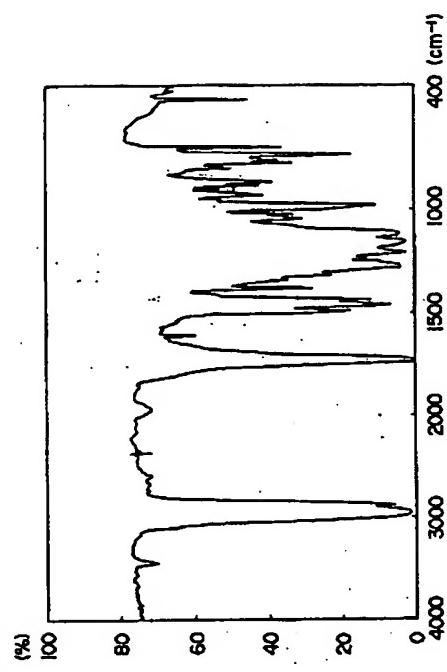
* 3 図



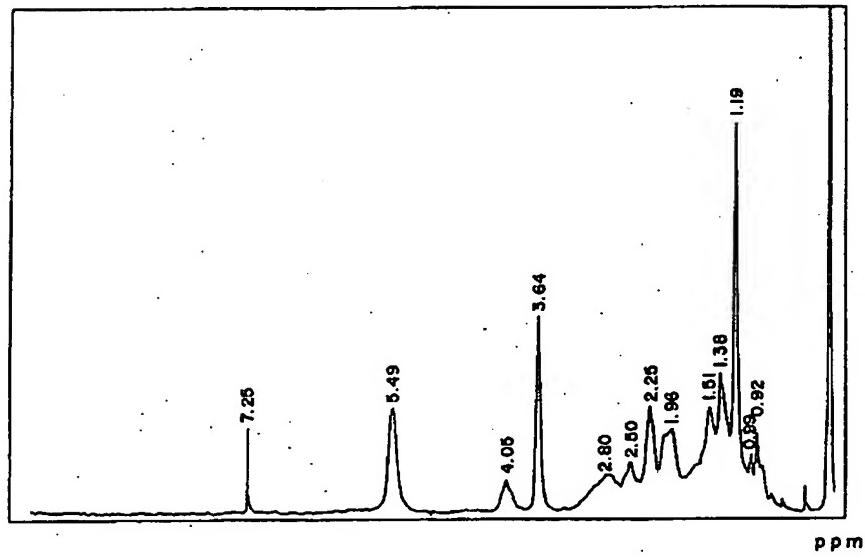
* 4 図



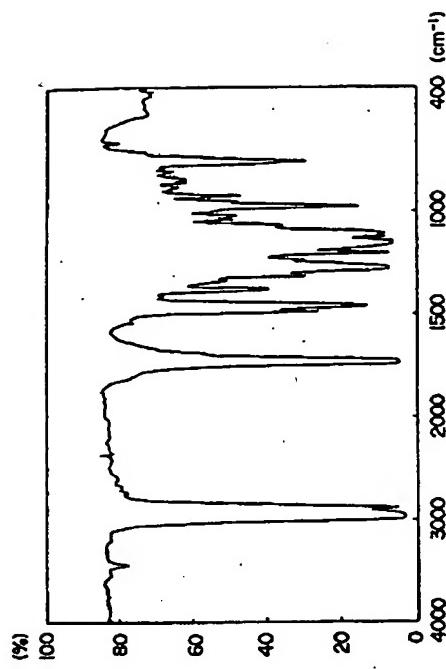
* 5 図



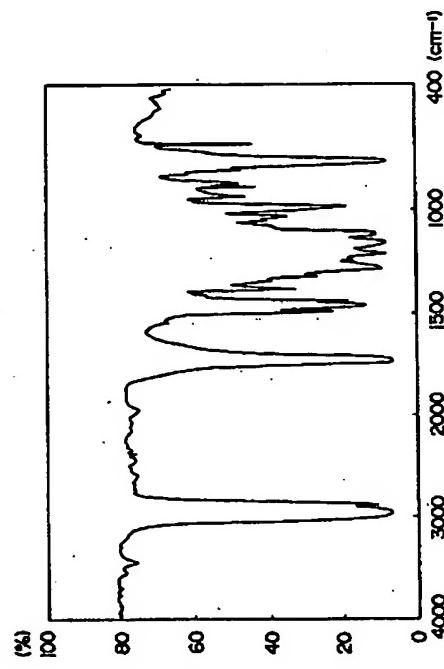
* 6 図



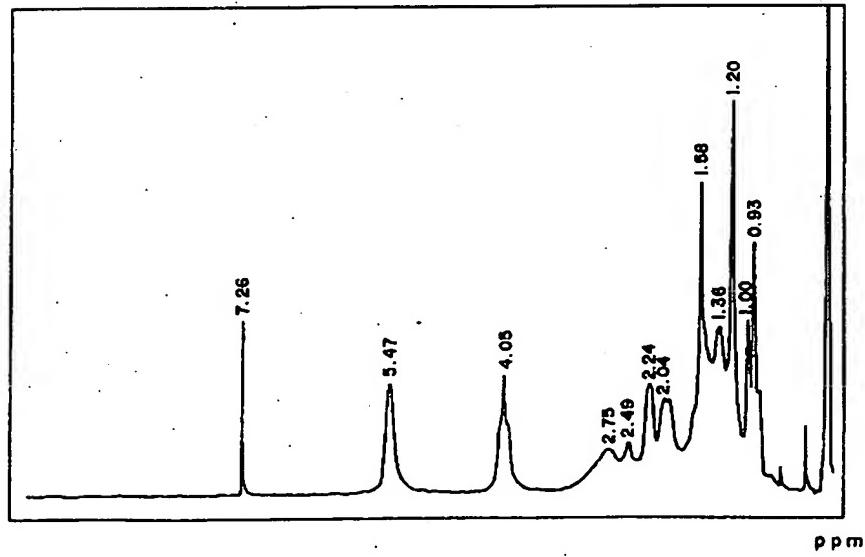
* 7 図



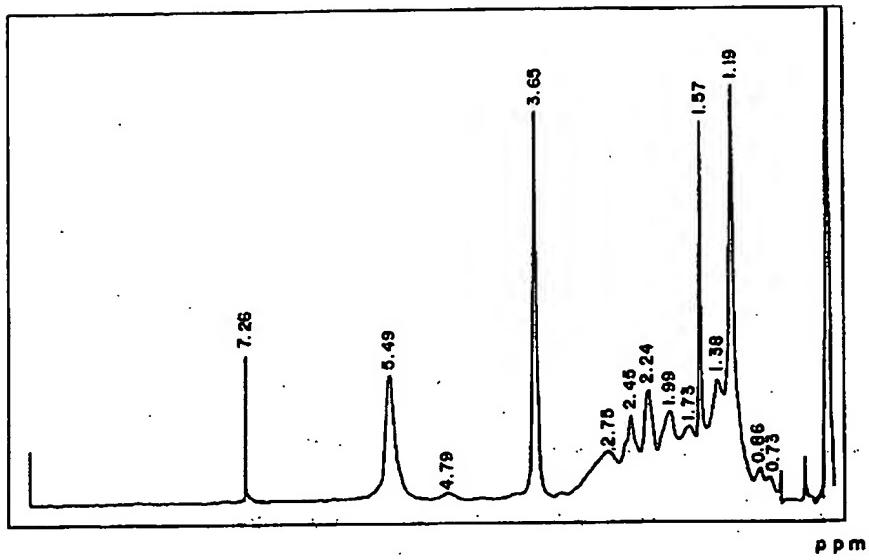
* 9 図



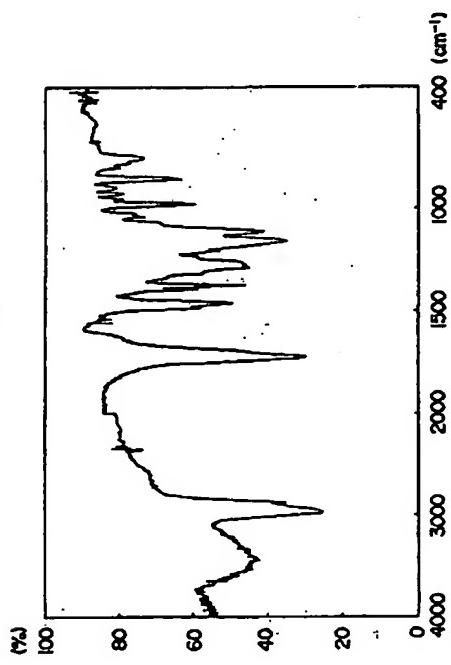
* 8 図



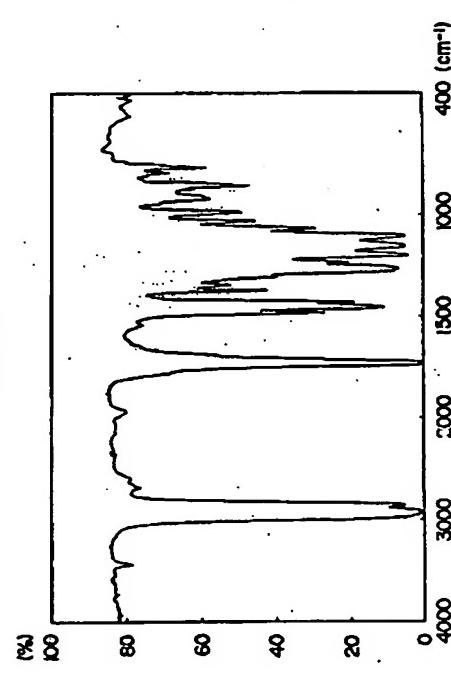
* 10 図



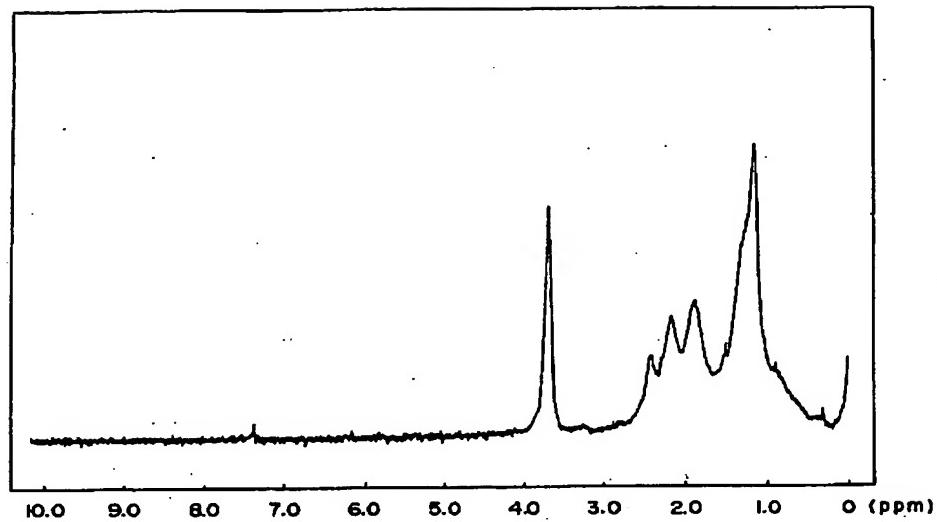
* 11 図



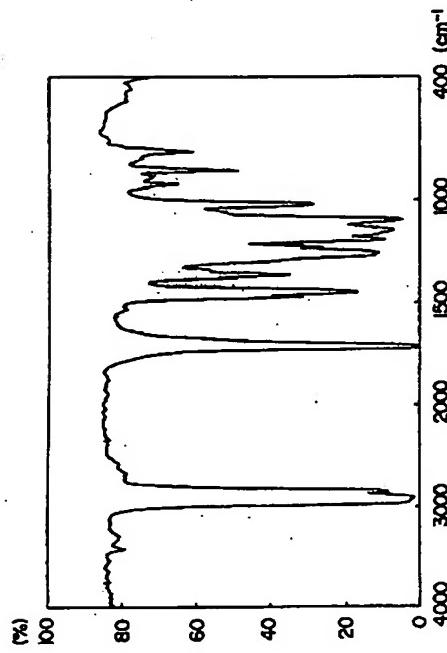
* 12 図



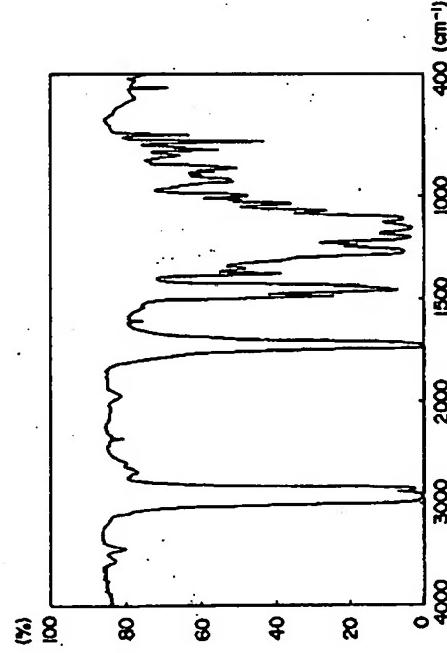
* 13 図



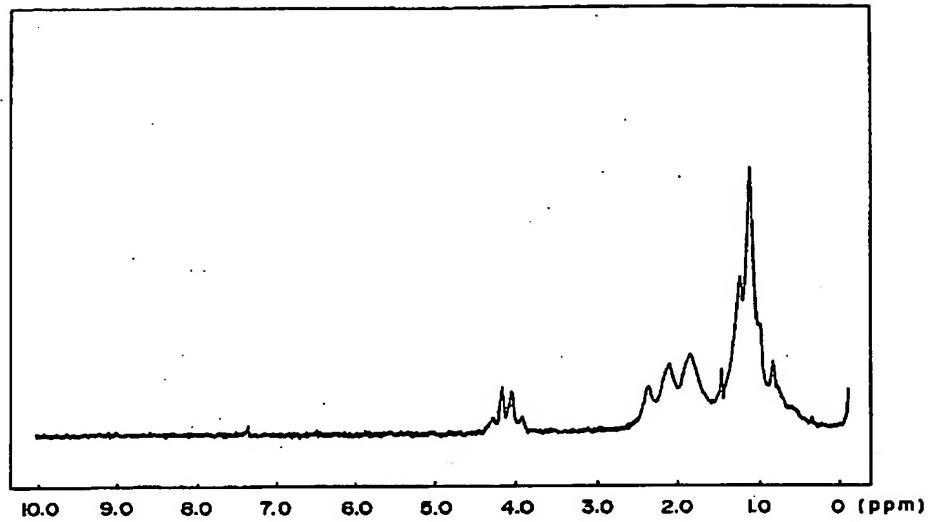
* 14 図



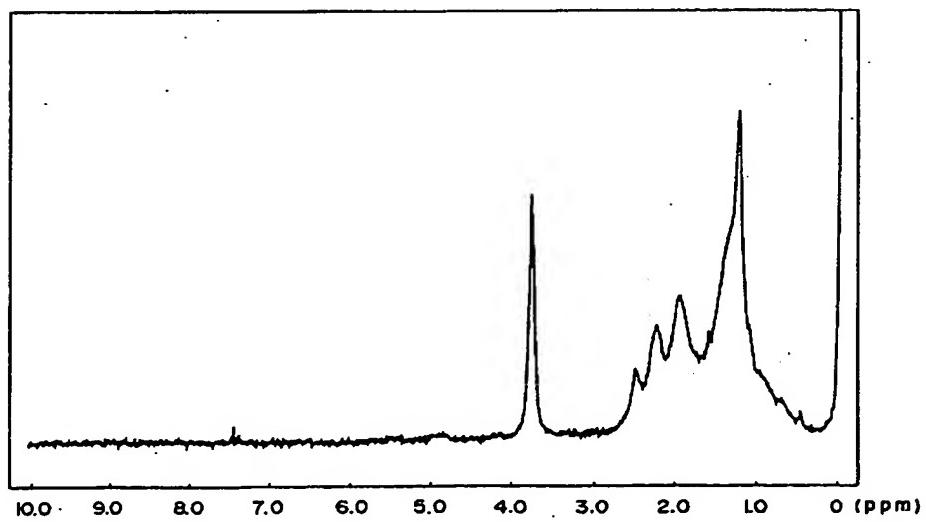
* 16 図



* 15 図



* 17 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.